

M-H

4

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP99/04694

JP99/4694

30.09.99

REC'D 22 NOV 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。  
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年 8月31日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第245616号

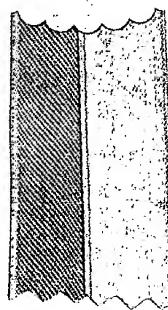
出願人  
Applicant(s):

日立化成工業株式会社  
株式会社日立製作所

**PRIORITY  
DOCUMENT**

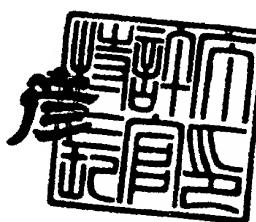
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月 5日



特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆



出証番号 出証特平11-3075737

【書類名】 特許願

【整理番号】 10300680

【提出日】 平成10年 8月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09C 1/68  
C01F 17/00  
H01L 21/304

【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 筑波  
開発研究所内

【氏名】 内田 剛

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式  
会社 山崎工場内

【氏名】 松沢 純

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 筑波  
開発研究所内

【氏名】 星野 鉄哉

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 筑波  
開発研究所内

【氏名】 寺崎 裕樹

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台4 8 日立化成工業株式会社 筑波  
開発研究所内

【氏名】 上方 康雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 本間 喜夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目280番地 株式会社日立製作所 中央研究所内

【氏名】 近藤 誠一

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、ベンゾトリアゾール(BT A)及びその誘導体から選ばれた少なくとも一種の第1の保護膜形成剤、第1の保護膜形成剤とは異なる少なくとも一種の第2の保護膜形成剤及び水を含有する金属用研磨液。

【請求項2】 第2の保護膜形成剤が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアミド酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載の金属用研磨液。

【請求項3】 酸化剤が、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塗素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも一種である請求項1又は2記載の金属用研磨液。

【請求項4】 酸化金属溶解剤が、有機酸、そのアンモニウム塩及び硫酸から選ばれた少なくとも一種である請求項1～3各項記載の金属用研磨液。

【請求項5】 保護膜形成剤の内の第2の保護膜形成剤を含ませずに10nm/mi n以下のエッティング速度に抑制する効果を発現するに必要な第1の保護膜形成剤の添加濃度に対し、第2の保護膜形成剤を添加することによって前記濃度よりも低濃度の第1の保護膜形成剤を含有させて10nm/mi n以下のエッティング速度に抑制する効果を発現可能にした請求項1～4各項記載の金属用研磨液。

【請求項6】 請求項1～6の金属用研磨液を用いて銅、銅合金もしくはそれらの金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なくとも金属膜の一部を除去する研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に半導体デバイスの配線形成工程の研磨に使用される金属用研磨液及び研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術が開発されている。化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術である。この技術は、例えば米国特許第4944836号公報に開示されている。

【0003】

また、最近はLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

【0004】

金属のCMPの一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

【0005】

CMPに用いられる金属用研磨液は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさらに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて基体表面は平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第138巻11号（1991

年発行)の3460~3464頁に開示されている。

【0006】

固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に溶解(以下エッティングと記す)させてしまうと固体砥粒による削り取りの効果が増すためであるためと解釈できる。但し、凹部の金属膜表面の酸化層もエッティングされて金属膜表面が露出すると、酸化剤によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返されると凹部の金属膜のエッティングが進行してしまい

、平坦化効果が損なわれることが懸念される。これを防ぐためにさらに保護膜形成剤が添加される。酸化金属溶解剤と保護膜形成剤の効果のバランスを取ることが重要であり、金属膜表面の酸化層はあまりエッティングされず、削り取られた酸化層の粒が効率良くエッティングされることが望ましい。

【0007】

この様に酸化金属溶解剤と保護膜形成剤を添加して化学反応の効果を加えることにより、CMP速度(CMPによる研磨速度)が向上すると共に、CMPされる金属層表面の損傷(ダメージ)も低減される効果が得られる。

【0008】

しかしながら、従来の固体砥粒を含む金属用研磨液を用いてCMPによる埋め込み配線形成を行う場合には、(1)埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿の様に窪む現象(以下ディッシングと記す)の発生、(2)固体砥粒に由来する研磨傷(スクラッチ)の発生、(3)研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスが複雑であること、(4)固体砥粒そのものの原価や廃液処理に起因するコストアップ、等の問題が生じる。

【0009】

ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及びBTAを含有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。この技術は、例えば特開平8-83780号公報に記載されている。

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、BTAの保護膜形成効果は非常に高いため、エッティング速度のみならず研磨速度をも顕著に低下させてしまう。従って、エッティング速度を十分に低下させ、且つCMP速度を低下させないような保護膜形成剤を金属用研磨液に用いることが望まれていた。

本発明は、エッティング速度を十分に低下させディッシングの発生を抑制し、高いCMP速度を維持し信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液を提供するものである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、ベンゾトリアゾール（BTA）及びその誘導体から選ばれた少なくとも一種の第1の保護膜形成剤、第1の保護膜形成剤とは異なる少なくとも一種の第2の保護膜形成剤及び水を含有する。

保護膜形成剤は金属表面に保護膜を形成するもので、第2の保護膜形成剤としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアミド酸及びそれらの塩から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

酸化剤としては、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

酸化金属溶解剤としては、有機酸、そのアンモニウム塩及び硫酸から選ばれた少なくとも一種が好ましい。

本発明では、保護膜形成剤の内第2の保護膜形成剤を含ませずに10nm/min以下のエッティング速度に抑制する効果を発現するに必要な第1の保護膜形成剤の添加濃度に対し、第2の保護膜形成剤を添加することによって前記濃度よりも低濃度の第1の保護膜形成剤を含有させて10nm/min以下のエッティング速度に抑制する効果を発現可能にした金属用研磨液が提供される。

本発明の研磨方法は、上記の金属用研磨液を用いて少なくとも銅、銅合金もしくはそれらの金属層を含む積層膜からなる金属膜を研磨する工程によって少なく

とも金属膜の一部を除去する研磨方法である。

【0012】

本発明では性質の異なる第1及び第2の保護膜形成剤を組み合わせることにより、CMP速度は維持しつつ、エッティング速度を十分に低下させた研磨液とそれを用いた研磨方法を提供する。

第1の保護膜形成剤は従来より広く用いられてきたベンゾトリアゾール(BTA)及びその誘導体から選ばれた少なくとも一種(BTA類)を用いる。BTA類特にBTAそのものの金属表面保護膜形成効果は極めて強く、例えば金属用研磨液中に1重量%以上を含ませると銅合金膜はエッティングはおろかCMPすらされなくなる。

【0013】

これに対して本発明者らは、第1の保護膜形成剤とは異なる第2の金属表面保護膜形成剤を併用することにより、BTAの添加濃度が低くとも十分に低いエッティング速度に抑制できることを見出した。しかもこの様な研磨液を用いた場合は、エッティング速度は低下してもCMP速度はあまり低下しないという好ましい特性が得られることが分かった。加えて第1の保護膜形成剤と第2の金属表面保護膜形成剤とを併用することにより、研磨液に固体砥粒を含ませなくとも実用的なCMP速度での研磨が可能になることを見出した。これは従来の固体砥粒の摩擦による削り取りの効果に対して研磨パッドの摩擦による削り取りが発現されたためと考えられる。

【0014】

抑制すべきエッティング速度の値としては10nm/min以下に抑制できれば好ましい平坦化効果が得られることが分かった。CMP速度の低下が許容できる範囲であればエッティング速度はさらに低い方が望ましく、5nm/min以下に抑制できれば例えば50%程度の過剰CMP(金属膜をCMP除去するに必要な時間の1.5倍のCMPを行うこと)を行ってもディッシングは問題とならない程度に留まる。さらにエッティング速度を1nm/min以下に抑制できれば、100%以上の過剰CMPを行ってもディッシングは問題とならないことが分かった。

エッチング速度は、研磨液中に被研磨基板（表面に凹部を有する基体上に金属膜を形成・充填した基板）を浸し、室温で100 rpmで攪拌したときの、金属膜のエッチング速度であり、金属膜厚差を電気抵抗値から換算して求める。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金（銅／クロム等）を含む金属膜を形成・充填する。この基体を本発明による研磨液を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体パターンが得られる。本発明の研磨液では、実質的に固体砥粒を含まなくとも良く、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMPが進むために研磨傷は劇的に低減される。

本発明の金属用研磨液は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水を必須成分とする。固体砥粒は実質的に含まれなくとも良いが、使用することもできる。

## 【0016】

金属の酸化剤としては、過酸化水素（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

## 【0017】

酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の有機酸、硫酸

、硝酸、クロム酸等の無機酸、有機酸及び無機酸の塩（アンモニウム塩、半導体素子に悪影響を及ぼさない元素（例えばアルミニウム等）の塩）、過硫酸アンモニウム等の少なくとも一種が挙げられる。

これらの中ではギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が銅、銅合金に対して好適であることが分かった。これらは後述の第1及び第2の保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましい。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については実用的なCMP速度を維持しつつ、エッティング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

#### 【0018】

第1の保護膜形成剤は、BTA、BTA誘導体、例えばBTAのベンゼン環の一つの水素原子をメチル基で置換したもの（トリルトリアゾール）もしくはカルボキシル基等で置換したもの（ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸、そのメチル、エチル、プロピル、ブチル及びオクチルエステル）、又はナフトトリアゾール、ナフトトリアゾール誘導体（ナフタレン環の一つの水素原子をメチル基で置換したもの、カルボキシル基等で置換したもの等）の少なくとも一種が挙げられる。

#### 【0019】

第2の保護膜形成剤としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩等のカルボキシル基を含むポリマの少なくとも一種が挙げられる。但し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアミド酸又はそのアンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場合はその限りではない。その中でもポリアクリル酸アンモニウム塩が高いCMP速度と低いエッティング速度を両立する上で最も適している。

#### 【0020】

本発明を適用する金属膜としては、銅もしくは銅を主体とする合金（銅／クロ

ム等)の膜、これらの膜を含む積層膜がある。

【0021】

金属の酸化剤成分の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して、0.003mol~0.7molとすることが好ましく、0.03mol~0.5molとすることがより好ましく、0.2mol~0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が0.003mol未満では、金属の酸化が不十分でCMP速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0022】

酸化金属溶解剤成分の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して、0~0.005molとすることが好ましく、0.00005mol~0.0025molとすることがより好ましく、0.0005mol~0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッティングの抑制が困難となる傾向がある。

【0023】

第1の保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して、0.0001mol~0.05molとすることが好ましく、0.0003mol~0.005molとすることがより好ましく、0.0005mol~0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッティングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えるとCMP速度が低くなってしまう傾向がある。

【0024】

第2の保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、第1の保護膜形成剤、第2の保護膜形成剤及び水の総量100gに対して、0.001~0.3重量%とすることが好ましく、0.003重量%~0.1重量%とすることがより好ましく、0.01重量%~0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッティング抑制において第1の保護膜形成剤

との併用効果が現れない傾向があり、0.3重量%を超えると、CMP速度が低下してしまう傾向がある。

### 【0025】

#### 【作用】

本発明は、第1の保護膜形成剤のみを用いた研磨液とは異なり、固体砥粒による強い機械的摩擦に頼らなくとも、それよりもはるかに柔らかい研磨パッドとの摩擦によってCMP平坦化が可能である研磨液とそれを用いた研磨方法を提供することができる。

この研磨液においては第1及び第2の保護膜形成剤を併用したことにより、エッティングは抑制するが研磨パッドによる摩擦に対しては金属表面保護膜として機能せずにCMPが進行すると推定される。一般にCMPにおいては研磨傷の発生の度合いは固体砥粒の粒径や粒径分布や形状に依存し、絶縁膜の削れによる膜厚減少（以下エロージョンと記す）や平坦化効果の劣化はやはり固体砥粒の粒径や研磨パッドの物理的性質に依存し、金属膜特に銅膜表面にBTAを処理した場合、金属膜のディッシングは研磨パッドの硬さや研磨液の化学的性質に依存すると考えられる。すなわち、硬い固体砥粒はCMPの進行には必要ではあるが、CMPにおける平坦化効果やCMP面の完全性（研磨傷等の損傷がないこと）を向上させるためには望ましくない。平坦化効果は実際には固体砥粒よりも柔らかい研磨パッドの特性に依存していることが分かる。このことより、本発明では、固体砥粒が無くともCMPの進行を実現させたという点で銅合金のCMP、引いてはそれを用いた埋め込みパターンの形成に対しては極めて望ましいことが分かる。

第1の保護膜形成剤の内、BTAを例として説明すると、銅合金膜表面をBTAを含む液にさらすと銅（Cu）もしくはその酸化物とBTAとの反応により、Cu（I）BTA又はCu（II）BTAの構造を主骨格とするポリマ状錯化合物皮膜を形成すると考えられる。この皮膜はかなり強固で、BTA 1重量%を含む金属用研磨液を用いた場合、当該研磨液に固体砥粒が含まれていたとしても、一般にはほとんど研磨されない。又、本発明における第2の金属表面保護膜形成剤を単独で金属用研磨液中で用いた場合、特にエッティング速度の抑制が困難となり、保護効果は十分でない。この様に保護膜形成剤の種類に応じて異なる種類の

保護膜が形成されることは従来から知られていたが、本発明で示した第1及び第2の保護膜形成剤の組み合わせであればエッティング速度の抑制とCMP速度維持が両立でき、しかも固体砥粒による強い摩擦をも不要になる。

## 【0026】

## 【実施例】

## 実施例1

D L - リンゴ酸（試葉特級）0.15重量部に水70重量部を加えて溶解し、これにB T A 0.1重量部のメタノール0.8重量部溶液を加えた。さらにポリアクリル酸アンモニウム塩（40%水溶液）0.025重量部を加えた。最後に過酸化水素水（試葉特級、30%水溶液）33.2重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。ここで、酸化金属溶解剤としては水溶性の高い有機酸であるD L - リンゴ酸を用いており、第2の保護膜形成剤としては水溶性のポリアクリル酸アンモニウム塩を用いている。

上記金属用研磨液を用いて、下記研磨条件でCMP研磨した。

## 《研磨条件》

基体：厚さ1μmの銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：I C 1 0 0 0（ロデール社製）

研磨圧力：210g/cm<sup>2</sup>

基体と研磨定盤との相対速度：36m/min

## 《研磨品評価項目》

CMP速度：銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッティング速度：攪拌した研磨液（室温、100r.p.m）への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

又、実際のCMP特性を評価するため、絶縁層中に浮華さ0.5μmの溝を形成して公知のスパッタ法によって銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板についても基体として用いてCMPを行った。CMP後の基体の目視、光学顕微鏡観察、及び電子顕微鏡観察によりディッシング、エロージョン及び研磨傷発生の有無を確認した。

その結果、CMP速度が287nm/min、エッティング速度も3.6nm/

$\text{min}$ といずれも良好であった。但し、溝パターンが形成された基体については所定の厚さをCMP除去するのに必要なCMP時間よりも50%余計にCMP研磨して電子顕微鏡観察した結果、幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ の溝部（埋め込み配線となる部分）でのディッシングは約 $200\text{ nm}$ であった。ディッシングを $100\text{ nm}$ 以下に抑制するためには過剰CMP時間を20%にとどめる必要があった。エロージョン及び研磨傷は発生しなかった。

## 【0027】

## 実施例2

DL-リンゴ酸（試薬特級）0.15重量部に水70重量部を加えて溶解し、これにBTA 0.2重量部のメタノール0.8重量部溶液を加えた。さらにポリアクリル酸アンモニウム塩（40%水溶液）0.125重量部を加えた。最後に過酸化水素水（試薬特級、30%水溶液）33.2重量部を加えて得られたものを金属用研磨液とした。ここで、酸化金属溶解剤としては水溶性の高い有機酸であるDL-リンゴ酸を用いており、第2の保護膜形成剤としては水溶性のポリアクリル酸アンモニウム塩を用いている。

この金属用研磨液を用いて、実施例1と同等のCMP条件でCMP実験を行った。その結果、CMP速度が $185\text{ nm/min}$ と高く、エッティング速度は $0.2\text{ nm/min}$ と低い結果を得た。又、実際に溝パターンが形成された基体についても上記CMP条件と同様にしてCMPを施し上記の観察を行った。この場合は50%相当の時間を過剰CMPを行ってもディッシングは $50\text{ nm}$ 以下で、エロージョン及び研磨傷は発生しなかった。

## 【0028】

## 実施例3

実施例2の金属用研磨液で、DL-リンゴ酸をDL-酒石酸に置き換えたものを金属用研磨液とした。

上記金属用研磨液を用いて、実施例1と同様の研磨条件でCMPを施した。その結果、研磨速度は $194\text{ nm/min}$ と高かったが、エッティング速度が $0.8\text{ nm/min}$ とやや劣っていた。又、実施例1と同様の溝パターンが形成された基体のCMP後の観察の結果、50%相当の時間を過剰CMP研磨した場合のデ

イッティングは約70nmで、エロージョン及び研磨傷は発生しなかった。

## 【0029】

## 実施例4

実施例1の金属用研磨液で、DL-アーリンゴ酸をクエン酸に置き換えたものを金属用研磨液とした。

上記金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その結果、CMP速度は213nm/minと高かったが、エッティング速度が4.6nm/minとやや劣っていた。又、実施例1と同様の溝パターンが形成された基体に30%相当の時間を過剰CMPした後の観察の結果、ディッティングは約150nm以下で、エロージョン及び研磨傷は発生しなかった。

## 【0030】

## 比較例1

実施例1の金属用研磨液から、ポリアクリル酸アンモニウム塩を除いて得られたものを金属用研磨液とした。

上記金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その結果、CMP速度は140nm/minと少し劣る程度であったが、エッティング速度が10.3nm/minと劣っていた。又、実施例1と同様の溝パターンが形成された基体に30%相当の時間を過剰CMP研磨後の観察の結果、ディッティングは約300nmに増加した。エロージョン及び研磨傷は観察されなかった。

## 【0031】

## 比較例2

実施例1の金属用研磨液において、ポリアクリル酸アンモニウム塩を除き、ベンゾトリアゾールの添加量を0.1→0.2重量部に増やして得られたものを金属用研磨液とした。

上記金属用研磨液を用いて、実施例1と同様のCMP条件でCMPを施した。その結果、エッティング速度は2.4nm/minと良好であったが、CMP速度は93nm/minと劣っていた。又、実施例1と同様の溝パターンが形成された基体に対して30%相当の時間を過剰CMP研磨後の観察の結果、ディッキン

グは約150nmと十分に満足できる値ではなかった。エッティング速度は低かつたがCMP速度も低く、CMPに長時間を要したためと考えられる。エロージョン及びスクラッチは発生しなかった。

#### 【0032】

これら実施例及び比較例により、第1の保護膜形成剤であるBTAのみを所定濃度に添加して10nm/min以下エッティング速度に抑制する効果を、第2の保護膜形成剤を併用することによって、第1の保護膜形成剤がより低濃度であってもエッティングが抑制でき、しかもより高いCMP速度を維持するという効果が発現された。これにより、ディッシング、エロージョンや研磨傷の発生を抑制し、且つ高いCMP速度で信頼性の高い埋め込みパターンを形成することが可能であることが分かった。

#### 【0033】

##### 【発明の効果】

本発明の金属用研磨液は、エッティング速度を十分に低下させディッシングの発生を抑制し、高いCMP速度を維持し信頼性の高い金属膜の埋め込みパターンを形成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エッチング速度を十分に低下させディッシングの発生を抑制し、高いCMP速度を維持し信頼性の高い金属膜の埋め込みパターン形成を可能とする金属用研磨液を提供する。

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、ベンゾトリアゾール（BTA）、ポリアクリル酸アンモニウム塩及び水を含有する金属用研磨液。

【選択図】 なし

【書類名】 職權訂正データ  
【訂正書類】 特許願

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004455  
【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005108  
【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
【氏名又は名称】 株式会社日立製作所

## 【代理人】

【識別番号】 100071559  
【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新宿三井ビル  
【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社 研究開発本部知的財産部  
若林 邦彦

出願人履歴情報

識別番号 [000004455]

1. 変更年月日 1993年 7月27日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
氏 名 日立化成工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
氏 名 株式会社日立製作所